

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-008044

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/56

C09K 11/00

C23C 14/24

H05B 33/10

(21)Application number : 08-185289

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO  
LTD

(22)Date of filing : 27.06.1996

(72)Inventor : TAKAHASHI NORIYUKI  
YASHIMA ISAMU  
KAJINO HITOSHI  
HIGUCHI MAKOTO

## (54) ZINC SULFIDE: MANGANESE-BASED MATERIAL FOR VAPOR DEPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ZnS:Mn-based material for a vapor deposition hardly generating a unusual particle which causes a damage when etching an electrode.

SOLUTION: This ZnS:Mn-based material for a vapor deposition is a compound of the compositional formula  $Zn_xA(1-x)S:Mn$  or  $Zn_uB_vS_w:Mn$  [(x) is  $0 < x < 1$  and (u), (v) and (w) are each an arbitrary positive number] with the proviso that the A is an element forming a compound having a standard free energy formation smaller than that of MnS, and B is a compound having the standard free energy formation smaller than that of MnS or a compound forming a compound having the standard free energy formation smaller than that of MnS at the surface temperature of the source of the vapor deposition when the vapor deposition utilizing the material is performed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/56 11/00	C P C		C 0 9 K 11/56 11/00	C P C A F E
C 2 3 C 14/24 H 0 5 B 33/10			C 2 3 C 14/24 H 0 5 B 33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号	特願平8-185289	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月27日	(72) 発明者	高橋 憲之 埼玉県浦和市槻岸2-10-3
		(72) 発明者	八島 勇 埼玉県上尾市原市1380-1 B507
		(72) 発明者	梶野 仁 埼玉県上尾市原市1419-1 57号室
		(72) 発明者	樋口 誠 岐阜県吉城郡神岡町夕陽ヶ丘3-1
		(74) 代理人	弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

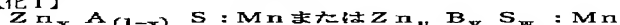
## (54) 【発明の名称】 Z n S : M n 系蒸着用材料

## (57) 【要約】

【課題】 電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起らない Z n S : M n 系蒸着用材料を提供する。

【解決手段】 材料の加熱蒸発を利用した蒸着の際、蒸着源の表面温度において、M n S よりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素を A、M n S よりも標準生成自由エネルギーの低い化合物または該化合物を生成する化合物を B とした場合、

## 【化1】



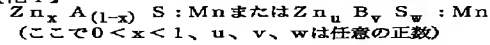
(ここで  $0 < x < 1$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$  は任意の正数)

の組成式からなる化合物であることを特徴とする Z n S : M n 系蒸着用材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 材料の加熱蒸発を利用した蒸着の際、蒸着源の表面温度において、MnS よりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素を A、MnS よりも標準生成自由エネルギーの低い化合物または該化合物を生成する化合物を B とした場合、

## 【化 1】



の組成式からなる化合物であることを特徴とする ZnS : Mn 系蒸着用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は交流電界の印加によって発光する薄膜エレクトロルミネセント (EL) ディスプレイに関するものであり、特にその発光層として蒸着される ZnS : Mn 系蒸着用材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般的な薄膜 EL ディスプレイの断面図を図 1 に示す。ガラス等からなる透明基板 1 上に  $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $Sb_2O_3$  等の単層もしくは複合層からなる透明導電膜 2 を形成し、発光層 4 を SiN、 $Al_2O_3$ 、SIALON、 $Y_2O_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$  等の誘電体の単層もしくは複合層からなる絶縁層 3、5 で挟み込み、その上部に上部電極 6 として Al、Mg 等の金属もしくは合金からなる背面電極を配した構造である。

【0003】 従来より薄膜 EL ディスプレイの発光層としてマンガンをドーブした硫化亜鉛 (ZnS : Mn) が用いられている。この ZnS : Mn 発光層は成型体、焼結体ペレットもしくは粉末状の ZnS : Mn を電子ビーム等の加熱によって蒸着することにより成膜される。

【0004】 この際、蒸着粒子は原子レベル、分子レベルにまで分解されることが理想である。しかしながら、実際には蒸着源は原子レベル、分子レベルで蒸発するだけでなく、幾つかの原子もしくは分子が集合したクラスターの状態で蒸着される。

【0005】 ZnS : Mn の蒸着の場合、蒸着中に原子レベル、分子レベルになった ZnS : Mn の通常サイズの蒸着粒子 11、12 の他にサイズの大きな蒸着粒子 9、10 (以下、蒸着異常粒子と表記する) が発生し、これがはじけ飛んでガラス等の基板に付着する現象が起こる (図 2 参照)。

【0006】 また、EL ディスプレイでは画素を形成するために電極を平行かつ等間隔に形成する必要がある (図 2 参照)。この加工は通常、酸性の水溶液等をエッチャントとして用いた湿式エッチングによって行われている。このマトリックス電極の幅は  $200\mu m$  程度に加工される必要があるため、蒸着異常粒子の大きさがおよそ  $30\mu m$  を超えると、この蒸着異常粒子が電極のエッ

チングの際に断線 13 等の不良の原因となる。このためエッチング工程の前に水洗によって蒸着異常粒子を物理的に剥ぎ取る工程が必要とされ、この工程が製造工程を複雑にするため問題となっていた。

【0007】 近年、EL ディスプレイのカラー化のために発色の異なる発光層を積層することが必要とされている。ZnS : Mn 層に積層される発光層には、例えば SrS : Ce、CaS : Ce 等がある。しかし、これらの蛍光体は大気中での化学的安定性が低く水分や酸素と反応し劣化するため、これらの発光層を積層させた場合には、水洗によって蒸着異常粒子を剥ぎ取ることが不可能となり、EL ディスプレイのカラー化の障害となっていた。

【0008】 例えば特開昭 63-995 号公報に、ZnS と MgS、CaS、SrS、BaS のうち少なくとも一つを加え、希土類または遷移金属を添加した薄膜発光層が開示されている。これは EL ディスプレイの発光層の組成に関するものであり、本発明の蒸着原料とは基本的に異なる。また、その目的は発光層の耐久性の向上であるため、蒸着異常の低減を目的とした本発明とはこの点においても区別される。

【0009】 他方、特開平 8-31571 号公報においては、EL ディスプレイ発光層の成膜組成にかかわるものであり、本発明における蒸着原料とは基本的に異なる。しかも、同公報における実施例において、蒸着源としては、ZnS : Mn 粉末と MgS 粉末との単なる物理的混合による成型体であり、蒸着時の温度で ZnS : Mn と MgS との蒸気圧が異なるために蒸着中にペレットの組成が時間と共に変化し安定な組成で蒸着できないという問題点が生じる。

【0010】 しかも、蒸着ペレットにおいては、ハンドリングが良く、経時変化の少ない化学的、物理的に安定な性能が要求されるが、ZnS : Mn 粉末と MgS 粉末との単なる物理的混合による成型体においては MgS の潮解性が激しく、化学的に不安定で、蒸着ペレットとして安定な状態を維持できないという問題点があった。さらに MgS は酸素を吸収することにより  $MgSO_4$  を生成し、実際の蒸着において酸素を放出して、純度の高い膜を生成させることができないという問題を生じている。

【0011】 また、この場合の Mg の添加は赤色、緑色の発光輝度および色純度を向上させることが目的であり、この点からも蒸着異常の低減を目的とした本発明とは明確に区別される。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起らない ZnS : Mn 系蒸着用材料を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、以下の事実および現象を見出したことによって本発明を完成させるに至った。すなわち、従前よりMn化合物を添加していないZnS蒸着の際には蒸着異常粒子が発生せずに蒸着が行われていることが知られていた。

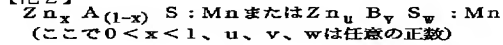
【0014】蒸着される前のペレット中のMnは硫化物として存在していないが、蒸着後のZnS:Mn蒸着ペレットの分析により、蒸着中の熱によって蒸着ペレットの表面には硫化マンガン(MnS)が生成(以下、晶出と記述する)していることが判明した。

【0015】本発明者等は蒸着中に起こる硫化マンガンのZnS:Mn蒸着ペレット表面への晶出が蒸着異常粒子の発生と関連があることを見出し、蒸着中のMnSのZnS:Mn蒸着ペレット表面への析出量を制御することで蒸着異常を低減できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0016】すなわち、本発明は、材料の加熱蒸発を利用した蒸着の際、蒸着源の表面温度において、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素をA、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物または該化合物を生成する化合物をBとした場合、

【0017】

【化2】



の組成式からなる化合物であることを特徴とするZnS:Mn系蒸着用材料にある。

【0018】ここにおいて、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素Aとしては、マグネシウム、カルシウム、セリウム、ナトリウムが挙げられる。また、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物Bとしては硫化マグネシウム、硫化カルシウム、硫化セリウム、硫化ナトリウムが挙げられる。さらに、該化合物を生成する化合物としてはヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化セリウム、ヨウ化ナトリウムが挙げられる。また、上式中、Aは  $0 < x < 1$  であることが必要であり、xが0では本来の発光色を示さず、xが1ではMnSが晶出する。

【0019】

【作用】本発明に従い蒸着原料であるZnS:Mn中に、蒸着するために加熱された温度、すなわち約1000℃においてMnSよりも標準生成自由エネルギーの低い物質、もしくは標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する物質、例えばMgSないしMg、もしくはMg化合物を添加し、成型、焼結して蒸着ペレットを合成する。

【0020】このようにして合成されたペレットで電子ビームで加熱し、蒸着を行う。ZnS:Mnが蒸発する温度になった時の蒸着用ペレットの表面温度はおよそ1000℃になる。この時、蒸着用ペレットの表面にはM

gSが晶出し、MnSの晶出は抑制される。その結果、電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起こらなくなる。

【0021】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例1

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に硫化マグネシウム(市販品、純度99.9%)を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0022】実施例1によって製造した蒸着用ペレットを図3のように電子ビーム装置のチャンバー14中のホルダー19に設置しこれに対向させて発光層を形成するための基板16を設置する。基板ホルダー17内に取り付けられた加熱用ヒーターによって基板の温度は150~400℃に保持する。真空ポンプ15によってチャンバー内を排気し、チャンバー内を真空状態に保ち、電子銃21から蒸着用ペレット表面に500~1500W程度の電子ビーム23を照射し、ペレットから粒子の蒸発が始まるとシャッター20を開放し基板16へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

【0023】実施例2

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に硫化カルシウム(市販品、純度99.9%)を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0024】実施例2によって製造した蒸着用ペレットを実施例1と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

【0025】実施例3

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に金属マグネシウム(市販品、純度99.9%)を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0026】実施例3によって製造した蒸着用ペレット

を実施例 1 と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 【0027】実施例 4

硫化亜鉛（市販品、純度 99.9%）にヨウ化マグネシウム（市販品、純度 99.9%）を硫化亜鉛に対し 5 mol% になるように添加し、さらに硫化マンガン（市販品、純度 99.9%）を試料全体の 0.35 at% になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中 1050℃ で焼結させ、密度 2.5 g/cm<sup>3</sup> の焼結体を得た。この焼結体の組成は Zn<sub>0.95</sub> (MgI<sub>2</sub>)<sub>0.05</sub> S:Mn (0.35 at%) であった。

【0028】実施例 4 によって製造した蒸着用ペレットを実施例 1 と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 【0029】実施例 5

硫化亜鉛（市販品、純度 99.9%）に硫化マグネシウム（市販品、純度 99.9%）を硫化亜鉛に対し 2.5 mol%、硫化カルシウム（市販品、純度 99.9%）を硫化亜鉛に対し 2.5 mol% になるように添加し、さらに硫化マンガン（市販品、純度 99.9%）を試料

	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
0.1~1 μm	128 個	28 個	35 個	41 個	39 個	37 個
1~10 μm	56 個	16 個	24 個	32 個	27 個	23 個
10~30 μm	6 個	0 個	1 個	1 個	0 個	2 個
30 μm 以上 (蒸着異常)	2 個	0 個	0 個	0 個	0 個	0 個

【0034】表 1 に示されるように、実施例 1~5 に示した方法によって合成した焼結体を蒸着用ペレットとして電子ビーム蒸着法で蒸着した結果、蒸着中に EL ディスプレイの不良の原因となる 30 μm 以上の蒸着異常粒子は発生しなかった。

【0035】また、比較例に示した方法によって合成した焼結体を蒸着用ペレットとして電子ビーム蒸着で蒸着したところ、蒸着中に EL ディスプレイの不良の原因となる 30 μm 以上の蒸着異常粒子の発生があった。

#### 【0036】実験例

実施例 1 によって得られた蒸着用材料（焼結体）と特開平 8-31571 号公報に記載の ZnS:Mn と MgS の混合による蒸着用材料との経時における重量変化を測定した。結果を図 4 に示す。

【0037】図 4 の結果から、本発明の蒸着用材料のほうか経時における重量変化が少なく化学的に安定であることが判る。

#### 【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の ZnS:Mn 系蒸着用材料によって、電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起こらない。

全体の 0.35 at% になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中 1050℃ で焼結させ、密度 2.5 g/cm<sup>3</sup> の焼結体を得た。この焼結体の組成は Zn<sub>0.95</sub> Mg<sub>0.025</sub> Ca<sub>0.025</sub> S:Mn (0.35 at%) であった。

【0030】実施例 5 によって製造した蒸着用ペレットを実施例 1 と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 【0031】比較例

硫化亜鉛（市販品、純度 99.9%）に硫化マンガン（市販品、純度 99.9%）を 0.35 at% になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中 1050℃ で焼結させ、密度 2.5 g/cm<sup>3</sup> の焼結体を得た。この焼結体の組成は ZnS:Mn (0.35 at%) であった。

【0032】比較例によって製造した蒸着用ペレットを実施例 1 と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 【0033】

#### 【表 1】

	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
0.1~1 μm	128 個	28 個	35 個	41 個	39 個	37 個
1~10 μm	56 個	16 個	24 個	32 個	27 個	23 個
10~30 μm	6 個	0 個	1 個	1 個	0 個	2 個
30 μm 以上 (蒸着異常)	2 個	0 個	0 個	0 個	0 個	0 個

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 薄膜 EL ディスプレイの一例を示す断面図。

【図 2】 EL ディスプレイの電極ストライプを示す図。

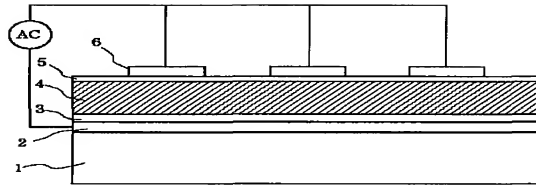
【図 3】 電子ビーム装置の概略を示す説明図。

【図 4】 各蒸着用材料の経時における重量変化を示すグラフ。

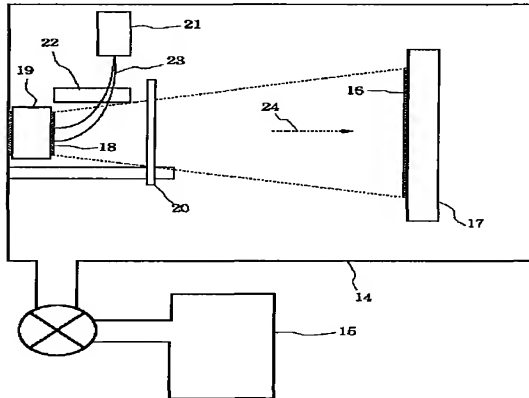
#### 【符号の説明】

1：ガラス基板、2：透明電極（ITO 等の電極ストライプ）、3：下部絶縁層、4：発光層（ZnS:Mn 単層もしくは ZnS:Mn、SrS:Ce 等の積層）、5：上部絶縁層、6：上部電極（電極ストライプ）、7：基板、8：電極ストライプ、9、10：電極エッチング時に断線を引き起すサイズの蒸着粒子（蒸着異常粒子）、11、12：電極エッチング時に断線を引き起こさないサイズの蒸着粒子、13：エッチング時に発生した断線、14：真空チャンバー、15：排気用ポンプ、16：基板、17：ヒーター内蔵基板ホルダー、18：蒸着用ペレット、19：ペレットホルダー、20：シャッター、21：電子銃、22：磁石、23：電子ビーム、24：蒸着蒸気、蒸着粒子の流れ。

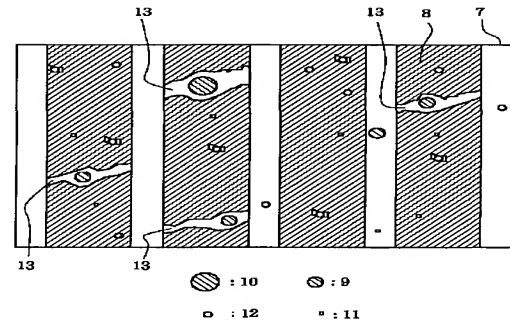
【図 1】



【図 3】



【図 2】



【図 4】

